

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-078827

(43)Date of publication of application : 22.04.1986

(51)Int.Cl.

C08G 63/16

(21)Application number : 59-202181

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 27.09.1984

(72)Inventor : MIZUMOTO SEIJI
HORIKAWA TAKESHI

(54) POLYESTER PLASTICIZER

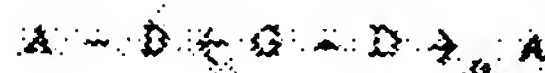
(57)Abstract:

PURPOSE: To impart improved durability, efficiency of plasticization and low-temperature flexibility to a polyester, by using 2-methyl-1,3-propanediol as a glycol component of the polyester.

CONSTITUTION: As a glycol component of a polyester, 2-methyl-1,3-propanediol (hereinafter abbreviated as MPG) is contained. A suitable amount of a glycol other than MPG may be used as a glycol component and an example of this glycol is 1,3-butylene glycol. This polyester is represented by general formula I or II (wherein G is a residue of MPG, D is a residue of a dibasic acid, L is a residue of a monobasic acid and A is a residue of a monoalcohol). As the dibasic acid in the formulae, a substituted aliphatic one, aromatic one, etc., can be used alone or as a mixture. As the monobasic acid or monoalcohol as a chain terminator, about 6W8 C saturated aliphatic ones can be used.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭61-78827

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)4月22日

C 08 G 63/16

6537-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ポリエステル系可塑剤

⑮ 特 願 昭59-202181

⑯ 出 願 昭59(1984)9月27日

⑰ 発 明 者 水 元 清 治 姫路市網干区新在家940番地
 ⑱ 発 明 者 堀 河 武 姫路市余部区上余部500番地
 ⑲ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 堺市鉄砲町1番地
 会社

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステル系可塑剤

2. 特許請求の範囲

ポリエステルのグリコール成分として2-メチル-1,3-ジオキシプロパンを含むポリエステル系可塑剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規なポリエステル系可塑剤に関する。

(従来技術)

可塑剤はそれ自身では剛硬な高分子化合物に添加して柔軟性、可塑性、加工性、耐寒性などを与え、使用目的に適合させるために用いられる。このうちポリエステル系可塑剤は他の可塑剤に比べて耐久性(耐油性、耐熱性)に優れている反面、その分子量の大きさに起因すると考えられる。可塑化効率の低さ

と低温度域での変形が欠点となっている。

そこで本発明者はこれらの欠点を解決すべく鋭意研究の結果ポリエステル系可塑剤のグリコール成分として2-メチル-1,3-ジオキシプロパン(以下単にDと略称する)を用いることにより、特に耐久性に優れ、可塑化効率、低温度域性においても従来のポリエステル系可塑剤以上の性能を有するものを見出し本発明を完成した。

(発明の構成及び効果)

本発明におけるポリエステルは次の一般式(I)又は(II)で表される。



(I)

(II)

但し、式中GはMPGの残基、Dは二価基の残基、Aは一価アルコールの残基を表わす。尚、本発明ではそのポリエステル中によしつかえない限りMPGに他のグリコールを併用してもよく、このようにグリコールとしては例えば1,2-プロピレン

グリコール、1,3-ブチレンジリコール、ネオペンタグリコール等が挙げられる。上記一般式中Aにかかある二塩基酸としては例えばアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の飽和脂肪族二塩基酸またはフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族二塩基酸またはその無水物等またはシクロヘキサジカルボン酸等の脂環式二塩基酸の単独ないしは混合物が挙げられる。また、しおよびAにかかわる一塩基酸または一価アルコールはポリエステル末端停止剤であり、殊しくは2~22好ましくは6~18の飽和脂肪族酸、または同じ炭素数の飽和脂肪族アルコールであるが本発明のポリエステルでは場合によってはかかるし、Aがなくともよい。このような一塩基酸の代表的なものとしてはカプロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、ヤシ油脂肪酸等がある。

同じく一価アルコールとしてはイソヘプタノール、ノノオクタノール、2-エチルヘキ

セン等の水と共沸し得るが相溶しないような溶媒の存在下または不溶在下で反応を行い、然るべき酸価またはヒドロキシ価が得られた時点で末端停止剤を加えて反応を終わらせることができる。ポリエステルの製造には広範囲な触媒を用いるが硫酸、リン酸、塩化亜鉛、P-トリフェニルスルホン酸等の酸性触媒、アトマナルチタネート、アトラエチルチタネート、テトラローゴビルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等のチタン化合物、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジフタレート等の錫化合物、マグネシウム、カルシウム、亜鉛等の酢酸塩と塩化アンチモンまたは上記チタン化合物との組み合わせなどを挙げることができる。

通常これらの触媒の存在下大気圧で水が留去し得る温度に加熱して始められ、水の留去が完了するかまたは本質的に完了した時点で圧力を減じ過剰のグリコール及び末端停止剤

をノール、イソノール、インデカノール、スタリルアルコール等が代表例として挙げられる。

上記一般式中、nは2以上の整数好ましくは2~15の整数を表わす。本発明のポリエステルの製造には従来からのポリエステル製造方法をそのまま適用することができる。すなわちジカルボン酸化合物とジオール化合物を直接重合させる方法、またはジカルボン酸の塩酸アルキルエステルあるいはハロゲン誘導体とジオール化合物とを反応させる方法のいずれによっても製造できる。例えば所望のn値を有するポリエステルを得るために二塩基酸、グリコール及び末端停止剤を反応させる場合二塩基酸/グリコール/末端停止剤のモル比が重要であるがこのモル比は一樣でなく使用する二塩基酸、グリコール及び末端停止剤の種類により適当なモル比の選択が必要となる。また反応の初期においては二塩基酸とグリコールのみを例えばトルエン、キシ

を除き続ける、通常反応の終了時において温度は200℃前後、圧力は1~10 mmHgである。また必要に応じて着色防止剤、漂白剤、耐光剤などの添加剤を加えることができる。

このようにして製造された本発明にかかる可塑剤は従来のポリエステル系可塑剤に比べて優れた耐久性を有し、しかも可塑化効率、低温度軟性に優れている。

本発明にかかる可塑剤は合成樹脂特にハロゲン含有樹脂の可塑剤として使用される。かかるハロゲン含有樹脂としては塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、塩素化ポリオレフィン等が挙げられる。また、本発明にかかる可塑剤は他のポリエステル系可塑剤と全く同様にハロゲン含有樹脂の加工分野で使用されている周知の可塑剤、例えばフタル酸エステル類、脂肪族二塩基酸エステル類、脂肪族酸エステル類、エポキシ化脂肪族エステル類、トリノリット酸エステル類、塩素化脂肪族エステル類、塩素化パラフィン類、リン酸エス

ナル用等と併用することもある。尚、本発明のM P G含有ポリエステルは可塑剤に限らず腐蝕剤、糊剤などの分野にも適用可能である。

(実施例)

次に実施例、比較例及び試験例に依り本発明をより詳細に説明するが本発明はこれらに限定されない。尚、以上の実施例及び比較例における部は全て重量部を承す。

実施例 1

アジピン酸 146部、M P G 87部及び反応触媒としてジブチル錫・カセイド0.65部を反応容器に入れ窒素ガス気流中攪拌下加熱し生成する水を連続的に除去しながら6時間を経て180℃まで昇温した。ついで約10 mmHgに減圧し加熱を続けて減圧を十分に下げた。常圧にもどし2-エチルヘキサノール45部、トルエン35部を加え180℃で加熱を続け生成する水をトルエンと共に沸かして連続的に除去した。次い

までその温度に保った。次いで210℃に昇温し減圧して液面を低下させると共に、最高0.5 mmHgに減圧して過剰のカルボン酸及び低沸点成分を除去した後100℃に冷却して過剰ポリエステル系可塑剤を得た。

比較例 2

比較のためM P Gの代りにB G 173部を用いる他は実施例2と同様にしてポリエステル系可塑剤を得た。

実施例 3

アジピン酸 219部及びM P G 180部を反応容器に入れ窒素ガス気流中攪拌下加熱し生成する水を連続的に除去しながら7時間を経て180℃まで昇温し、末端停止剤及び反応触媒を使用せずに液面が10以下になるまでその温度に保った。次いでその温度で減圧し液面を低下させた後0.5 mmHgまで減圧し過剰アルコール分及び低沸点成分を除去してポリエステル系可塑剤を得た。

比較例 3

で液面約1 mmHgに減圧しトルエン、過剰のアルコール分及び低沸点成分を除去した後、200℃に冷却して過剰ポリエステル系可塑剤を得た。

比較例 1-1

比較のためM P Gの代りに1,2-プロピレンジリコール(以下P Gと略称する)を74部用いる他は実施例1と同様にしてポリエステル系可塑剤を得た。

比較例 1-2

比較のためM P Gの代りに1,3-ブチレンジリコール(以下B Gと略称する)を87部用いる他は実施例1と同様にしてポリエステル系可塑剤を得た。

実施例 2

アジピン酸 248部、M P G 173部、ラッリン酸 88部及び反応触媒として塩化亜鉛0.6部を反応容器に入れ窒素ガス気流中攪拌下加熱し生成水を連続的に除去しながら180℃まで昇温し十分酸価が下がる

比較のためM P Gの代りにB Gを180部用いる他は実施例3と同様にしてポリエステル系可塑剤を得た。

実施例 4

アジピン酸 270部、M P G 78部、B G 78部及び反応触媒としてテトラライソブチルチオレート0.6部を反応容器に入れ窒素ガス気流中攪拌下加熱し生成する水を連続的に除去しながら6時間を経て180℃まで昇温した。次いで約10 mmHgに減圧し加熱を続けて液面を十分に下げた。常圧にもどして2-エチルヘキサノール40部、トルエン30部を加え、以下実施例1と同様にしてポリエステル系可塑剤を得た。

比較例 4

比較のためグリコール成分としてB G 155部を用いる他は実施例4と同様にしてポリエステル系可塑剤を得た。

実施例 5

セバシン酸 308部、M P G 131部及

び反応能率としてチトラブナルチナート
0.5部を反応容器に入れ、窒素ガス流
中で攪拌下加熱し生成する水を連続的に溜
めしながら6時間を経て180℃まで昇温
した。次いで約10 mmHgに減圧し加熱を続
けて液量を十分に下げた。宿圧にもとし2
-エチルヘキサノール5.5部、トルエン
4.5部を加え以下実施例1と同様にしてポ
リエステル系可塑剤を得た。

比較例 5

比較のためMPCの代りにBCを1.31
部用いる以外は実施例4と同様にしてポリ
エステル系可塑剤を得た。

以上の実施例、比較例で得たポリエステル系
可塑剤の粘度、酸価、ヒドロキシ価を下記のよ
うにして測定し、その結果を第一表に示した。
①粘度：B型粘度計を用い25℃で測定した。
②酸価、ヒドロキシ価：JIS-0070に準
じて測定した。

実施例

実施例および比較例で得たポリエステル
系可塑剤50部、ポリ塩化ビニル100部、
メチアリン酸カドミウム1部、ステアリン
酸バリウム1部を混練機を用いて160℃
で10分間混練しコンパウンドを作成した。
次いで、このコンパウンドを160℃5分
間でプレス成型し厚さ1mmのシートを作成
した。これらのシートについて下記の物性
試験を行い、その結果を第一表に示した。

- (1) 引張試験：JIS-K6723に準じて行っ
た。100部モジュラスが小さい可塑化剤
が優れる。
- (2) 耐油性試験：JIS-K6723に準じて行
い、JIS-K6901に規定された試験用
油を使用した。引張強さの残率の小さい程、
また伸びの残率の大きい耐油性に優れる。
- (3) 低温柔軟性試験：ASTM-D-1043-
51に準じて行なった。硬度が低い低温柔軟
性に優れる。

これらの結果から明らかなように、本発明に
よるポリエステル系可塑剤は耐久性に優れ、し
かも可塑化効率、低温柔軟性に優れている。

ポリエステル系可塑剤の性状		ソーラの物性試験結果							
ポリエステル系可塑剤	粘度 (CPS 25℃)	ヒドロキシ価	酸価	引張試験			耐油性試験		低温柔軟性試験(℃)
				100部モジュラス	伸び%	伸び	引張強さの低下率(%)	中心の侵蝕率(%)	
実施例1	2800	0.64	0.5	108	216	390	103	98	-15
比較例1-1	2850	0.78	5.5	123	227	255	119	92	-8
比較例1-2	2700	0.61	5.3	118	223	350	112	89	-0
実施例2	3200	0.72	6.1	117	228	350	101	99	-11
比較例2	3050	0.61	7.3	129	233	336	106	95	-6
実施例3	2800	1.04	21.2	134	241	348	104	96	-7
比較例3	2500	1.17	23.5	152	256	320	109	92	-2
実施例4	3100	0.36	7.2	121	242	360	105	97	-8
比較例4	3100	0.48	8.4	134	240	340	108	94	-5
実施例5	2550	0.44	8.2	107	223	400	105	96	-16
比較例5	2600	0.51	9.8	115	237	375	113	88	-10

特許出願人 ダイセル化学工業株式会社